

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/2-3  
Ontani et al.  
12/19/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 2月22日

出願番号  
Application Number:

特願2001-046383

出願人  
Applicant(s):

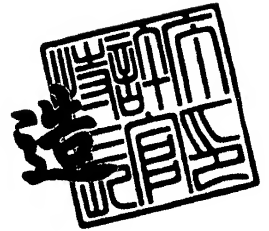
住友化学工業株式会社

J1046 U.S. PTO  
10/021351  
12/19/01

2001年 9月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3082466

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152396

【提出日】 平成13年 2月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/08

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 大谷 幸介

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 清水 光

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 神野 直美

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物及び積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の成分 (A) 100 重量部及び成分 (B) 3～150 重量部を含有する樹脂組成物。

(A) : エポキシ基含有単量体と  $\alpha$ -オレフィンからなる共重合体

(B) : 多価フェノール

【請求項 2】 請求項 1 の樹脂組成物の層 (1) とポリウレタンの層 (2) を積層してなる積層体 (I)。

【請求項 3】 請求項 1 記載の樹脂組成物の層 (1) と熱可塑性エラストマーの層 (3) を積層してなる積層体 (II)。

【請求項 4】 請求項 3 記載の積層体 (II) が粉末成形法により製造される積層体の製造方法。

【請求項 5】 熱可塑性エラストマーの層 (3) と請求項 1 記載の樹脂組成物の層 (1) とポリウレタンの層 (2) を順次積層してなる積層体 (III)。

【請求項 6】 熱可塑性エラストマーの層 (3) と請求項 1 記載の樹脂組成物の層 (1) とポリウレタンの層 (2) と熱可塑性樹脂芯材層 (4) を順次積層してなる積層体 (IV)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂組成物及び積層体に関するものである。更に詳しくは、本発明は、成形加工時に求められる溶融流動性とポリウレタン発泡体との接着性のバランスに優れ、プライマー（接着剤）を用いることなくポリウレタンと強固に接着した積層体を得ることができる樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いて得られる積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

たとえば自動車の内装部品には樹脂の積層体が多用されている。通常、該積層

体としては、クッション性を発現するためのポリウレタン発泡層に外観を良好とするための表皮層を積層したものが用いられ、該表皮層としては塩化ビニル樹脂が汎用されてきた。ところが、近年の環境保護の観点から、塩化ビニル樹脂が敬遠される傾向が強まり、塩化ビニル樹脂に代る材料が望まれている。該材料として、オレフィン系またはスチレン系熱可塑性エラストマーを用いる研究が進められている。ところが、従来の技術によると、オレフィン系及びスチレン系熱可塑性エラストマーとポリウレタンとの接着性が不十分であり、強固な積層体を得るためにはプライマー（接着剤）を用いることが必要とされた。しかしながら、プライマーを用いる技術は、プライマー分のコストアップ、プライマーの塗布工程に伴う工程の煩雑化の他、プライマーに含有される有機溶剤により作業環境が悪化するという問題を有している。

## 【 0 0 0 3 】

## 【発明が解決しようとする課題】

かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、成形加工時に求められる溶融流動性とポリウレタン発泡体との接着性のバランスに優れ、プライマー（接着剤）を用いることなくポリウレタンと強固に接着した積層体を得ることができる樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いて得られる積層体に関するものである。

## 【 0 0 0 4 】

## 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のうちの発明は、下記の成分（A）100重量部及び成分（B）3～150重量部を含有する樹脂組成物に係るものである。

（A）：エポキシ基含有単量体と $\alpha$ -オレフィンからなる共重合体

（B）：多価フェノール

また、本発明のうちの他の発明は、上記の樹脂組成物の層（1）とポリウレタンの層（2）を積層してなる積層体（I）に係るものである。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の成分（A）は、エポキシ基含有単量体と $\alpha$ -オレフィンからなる共重

合体である。エポキシ基含有単量体と $\alpha$ -オレフィンからなる共重合体とは、エポキシ環を有する単量体と $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であり、エポキシ環を有する単量体の例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、ビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、メタクリルグリシジリエーテル、イタコン酸グリシジルエステル等があげられる。 $\alpha$ -オレフィンの例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン等があげられる。

## 【0006】

エポキシ基含有単量体と $\alpha$ -オレフィンからなる共重合体は、エポキシ環を有する単量体と $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であるが、エポキシ環を有する単量体と $\alpha$ -オレフィン以外の単量体が共重合されているものも含む。

## 【0007】

エポキシ環を有する単量体と $\alpha$ -オレフィン以外の単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート等のアクリレート類等をあげることができる。

## 【0008】

本発明の成分(B)は、多価フェノールである。多価フェノールとは、芳香族炭化水素核の水素原子を水酸基で置換した芳香族ヒドロキシ化合物をフェノールといい、水素原子を水酸基で2個以上置換した芳香族ヒドロキシ化合物を一括して多価フェノールという。たとえば、水素原子を水酸基で2個置換した芳香族ヒドロキシ化合物を2価フェノールといい、2価フェノールにはカデコール、レゾルシン、ヒドロキノン、オルシン、ウルシオール、ビスフェノールA、ビナフトール、アントラヒドロキノン等がある。水素原子を水酸基で3個置換した芳香族ヒドロキシ化合物を3価フェノールといい、3価フェノールにはピロガロール、フロログルシン、ヒドロキシヒドロキノン等がある。本発明の成分(B)は、熱可塑性エラストマーとの積層体において、本発明の樹脂組成物からなる層と熱可

塑性エラストマーからなる層との接着性の観点から 2 価の多価フェノールが好ましく、また取り扱い時の簡便性より常温で固体であることが好ましい。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の樹脂組成物においては、(A) 1 0 0 重量部及び (B) 3 ~ 1 5 0 重量部が用いられ、好ましくは (B) 5 ~ 1 0 0 重量部が用いられる。(B) が過少 ( (A) が過多 ) であるとポリウレタンとの接着性が不十分となり、一方 (B) が過多 ( (A) が過少 ) であると。熱可塑性エラストマーとの積層体において、本発明の樹脂組成物からなる層と熱可塑性エラストマーからなる層との接着性が不十分となる場合がある。

## 【 0 0 1 0 】

本発明においては、必須成分である (A) 及び (B) に加えて、(C) オレフィン系重合体を用いてもよい。オレフィン系重合体としては、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンとエチレン以外の  $\alpha$ -オレフィンからなる共重合体、エチレンと  $\alpha$ -オレフィン以外のエチレンと共重合可能な単量体からなる共重合体等を例示することができる。 $\alpha$ -オレフィン以外のエチレンと共重合可能な単量体として、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*ブチルアクリレート、*n*オクチルアクリレート、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート等のアクリレート類等を例示することができる。

## 【 0 0 1 1 】

(C) の使用量は、(A) 1 0 0 重量部あたり 1 0 ~ 1 0 0 0 重量部が好ましく、更に好ましくは 5 0 ~ 8 0 0 重量部である。(C) が過少であると得られた組成物が熱可塑性エラストマー層との接着力が劣る場合があり、一方 (C) が過多であるとポリウレタンとの接着性が不十分となる場合がある。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の樹脂組成物を得るには、(A) 及び (B)、並びに必用に応じて (C)

）を、溶融混練すればよい。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の積層体（I）は、本発明の樹脂組成物の層（1）とポリウレタンの層（2）を積層してなる積層体である。積層体（I）を得るには、たとえば、樹脂組成物の層（1）を粉末成形法、押出し成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、射出成形法、真空成形法等の公知の方法によって成形した後、ポリウレタン層成形用一對の雌雄金型の一方に樹脂組成物の層（1）をセットし、ポリウレタンの原料を注入、型締め、発泡、硬化させてポリウレタン発泡層を成形すればよい。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の積層体（II）は、本発明の樹脂組成物の層（1）と熱可塑性エラストマーの層（3）を積層してなる積層体である。熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系、スチレン系、エステル系、ウレタン系等を例示することができる。中でも耐熱性、耐光性等の耐久物性を含め、物性バランスに優れるオレフィン系、スチレン系が好ましい。オレフィン系熱可塑性エラストマーはオレフィン系樹脂とオレフィン系ゴムからなる熱可塑性エラストマーであり、ブレンドタイプ、動的架橋によりゴム部分を架橋した架橋タイプ、及び重合タイプに分類される。スチレン系熱可塑性エラストマーはスチレンーブタジエーンースチレン、スチレンーイソプレンーすチレン等のブロック共重合体、及びこれらの水添物、さらには、これらブロック共重合体とポリオレフィン樹脂とをコンパウンドしたものである。

#### 【 0 0 1 5 】

積層体（II）を得るには、たとえば、粉末成形法、押出し成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、射出成形法、真空成形法等の公知の方法によって成形すればよい。

#### 【 0 0 1 6 】

たとえば、粉末成形法により積層体（II）を得るには、たとえば、粉末スラッシュ成形法、流動浸漬法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法などにより成形すればよい。



## 【 0 0 1 7 】

粉末成形法により積層体 (II) を得るには、本発明の樹脂組成物は、平均粒径  $30 \sim 1000 \mu\text{m}$  の樹脂組成物パウダーを用いる。平均粒径は、好ましくは  $50 \sim 700 \mu\text{m}$  である。平均粒径が過小であると樹脂組成物パウダーの耐ブロッキング性が低下し、一方平均粒径が過大であると粉末成形する際、樹脂組成物の溶融性が低下する。

## 【 0 0 1 8 】

樹脂組成物パウダーを得る方法の例として、押出し機を用い、溶融混練にて樹脂組成物のペレットを得る。次いで、得られた樹脂組成物のペレットを冷却（好ましくは樹脂組成物のガラス転移温度以下に冷却）し、衝撃式粉碎機を用いて樹脂組成物パウダーを得ることができる。

## 【 0 0 1 9 】

得られた樹脂組成物パウダーの耐ブロッキング性をさらに向上させる為に、樹脂組成物 100 重量部に対して、平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下の微細粉体を 0.1 ～ 10 重量部配合することが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

平均粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下の微細粉体としては、粉末顔料、アルミナ、シリカ、アルミナシリカ、炭酸カルシウム等を用いることができる。

## 【 0 0 2 1 】

たとえば、粉末スラッシュ成形法は以下に示す第一工程から第九工程からなる方法により行われる。

第一工程：金型の成形面上に、フッ素及び／またはシリコン系離型剤を塗布する工程

第二工程：熱可塑性エラストマー組成物の粉末の溶融温度以上に加熱された金型の成形面上に、熱可塑性エラストマー組成物の粉末を供給する工程

第三工程：第二工程の成形面上で熱可塑性エラストマー組成物の粉末を所定の時間加熱し、少なくともその表面が溶融した粉末を互いに融着させる工程

第四工程：第三工程において所定時間経過した後に、融着しなかった熱可塑性エラストマー組成物の粉末を回収する工程

第五工程：熱可塑性エラストマー組成物の粉末が融着した金型の成形面上に本発明の樹脂組成物の粉末を供給する工程

第六工程：第五工程の成形面上で本発明の樹脂組成物の粉末を所定の時間加熱し、少なくともその表面が溶融した粉末を互いに融着させる工程。

第七工程：第六工程において所定時間経過した後に、融着しなかった本発明の樹脂組成物の粉末を回収する工程

第八工程：必要に応じて、溶融した熱可塑性エラストマー組成物の粉末、及び本発明の樹脂組成物の粉末がのっている金型をさらに加熱する工程

第九工程：第八工程の後、金型を冷却して、その上に形成された成形体を金型から取り外す工程

#### 【 0 0 2 2 】

本粉末スラッシュ成形に用いられる熱可塑性エラストマー組成物としては、特開平 5 - 5 0 5 0 号公報、特開平 1 0 - 3 0 0 3 6 号公報等で提案されているものが好ましく用いられる。

#### 【 0 0 2 3 】

本発明の積層体 (III) は、熱可塑性エラストマーの層 (3) と本発明の樹脂組成物の層 (1) とポリウレタンの層 (2) を順次積層してなる積層体である。ここで、「順次積層」とは、積層の工程の時間的順序を示すものではなく、積層体の構造を表したものである (以下、同じ。)。積層体 (III) を得るには、たとえば、積層体 (II) を粉末成形法、押出し成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、射出成形法、真空成形法等の公知の方法によって成形した後、ポリウレタン層成形用一対の雌雄金型の一方に積層体 (II) をセットし、ポリウレタンの原料を注入、型締め、発泡、硬化させてポリウレタン発泡層を成形すればよい。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明の積層体 (IV) は、熱可塑性エラストマーの層 (3) と本発明の樹脂組成物の層 (1) とポリウレタンの層 (2) と熱可塑性樹脂芯材層 (4) を順次積層してなる積層体である。積層体 (IV) を得るには、たとえば、ポリウレタン層成形用一対の雌雄金型のそれぞれに積層体 (II)、及び射出成形等により成形された熱可塑性樹脂芯材層をセットし、ポリウレタンの原料を注入、型締め、発泡

、硬化させてポリウレタン発泡層を成形すればよい。

#### 【0025】

本発明の積層体は、たとえばインストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、ピラー等の自動車内装部品等に最適に使用できる。

#### 【0026】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例には限定されない。

#### 実施例 1

グリシジルメタクリレートの含有量 18 重量%、酢酸ビニルの含有量 1 重量%のエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体 (MFR 340 g / 10 min、190℃) 10 重量部、レゾルシン (住友化学工業 (株) 社製) 10 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (住友化学工業 (株) 社製、スミテート HC-10) 80 重量部、酸化防止剤 (チバスペシャリティケミカルズ (株) 社製、IRGANOX 1076) 0.1 重量部をラボプラストミル (東洋精機 (株) 製、型式 65C150) を用いて 110℃、100 rpm の条件で 3 分間混練した後、200℃に加熱されたプレス成形機により 5 分間、加熱、圧縮を行い 1 mm 厚の成形シートを得た。得られた成形シートをポリウレタン発泡用金型にセットし、ポリウレタンの原料液 (グリセリンのプロピレンオキシド、エチレンオキシド付加物を主体としたポリオール、水、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン等からなる混合物とポリメリック MDI) を 10 秒間高速攪拌機により混合した後、上記のポリウレタン発泡用金型に供給し、型締めした後、発泡、硬化させ積層体を得た。一昼夜放置後、積層体を 25 mm 幅に切断し、成形シートとポリウレタン発泡層との接着強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。また、樹脂組成物の溶融流動性の評価として、ラボプラストミル混練により得られた樹脂組成物のメルトフローレート (以下、MFR と記す) の測定を実施。MFR の測定は、測定温度 130℃、荷重 2.16 kg で実施し、他の条件は J I S K 7210 に準拠して実施。結果を表 1 に示す。

#### 【0027】

## 実施例 2

グリシジルメタクリレートの含有量 18 重量%、酢酸ビニルの含有量 1 重量%のエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体 (MFR 340 g / 10 min、190℃) 47.5 重量部、レゾルシン (住友化学工業 (株) 社製) 5 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (住友化学工業 (株) 社製、スミテート HC-10) 47.5 重量部、酸化防止剤 (チバスペシャリティケミカルズ (株) 社製、IRGANOX 1076) 0.1 重量部をラボプラストミル (東洋精機 (株) 製、型式 65C150) を用いて 110℃、100 rpm の条件で 3 分間混練した後、200℃に加熱されたプレス成形機により 5 分間、加熱、圧縮を行い 1 mm 厚の成形シートを得た。以下、実施例 1 と同様にし積層体を得、成形シートとポリウレタン発泡層の接着強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。また、樹脂組成物の熔融流動性の評価として、実施例 1 と同様に MFR の測定を実施。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

## 実施例 3

グリシジルメタクリレートの含有量 18 重量%、酢酸ビニルの含有量 1 重量%のエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル共重合体 (MFR 340 g / 10 min、190℃) 47.5 重量部、カテコール (関東化学 (株) 社製、特級) 5 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (住友化学工業 (株) 社製、スミテート HC-10) 47.5 重量部、酸化防止剤 (チバスペシャリティケミカルズ (株) 社製、IRGANOX 1076) 0.1 重量部をラボプラストミル (東洋精機 (株) 製、型式 65C150) を用いて 110℃、100 rpm の条件で 3 分間混練した後、200℃に加熱されたプレス成形機により 5 分間、加熱、圧縮を行い 1 mm 厚の成形シートを得た。以下、実施例 1 と同様にし積層体を得、成形シートとポリウレタン発泡層の接着強度の測定を行った。結果を表 1 に示す。また、樹脂組成物の熔融流動性の評価として、実施例 1 と同様に MFR の測定を実施。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

## 比較例 1

エチレン-酢酸ビニル共重合体（住友化学工業（株）社製、スミテートHC-10）90重量部、レゾルシン（住友化学工業（株）社製）10重量部、酸化防止剤（チバスペシャリティケミカルズ（株）社製、IRGANOX1076）0.1重量部をラボプラストミル（東洋精機（株）製、型式65C150）を用いて110℃、100rpmの条件で3分間混練した後、200℃に加熱されたプレス成形機により5分間、加熱、圧縮を行い1mm厚の成形シートを得た。以下、実施例1と同様にし積層体を得、成形シートとポリウレタン発泡層の接着強度の測定を行った。結果を表1に示す。また、樹脂組成物の溶融流動性の評価として、実施例1と同様にMFRの測定を実施。結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
エチレン-グリシジルメタクリレート- 酢酸ビニル共重合体	10	47.5	47.5	
エチレン-酢酸ビニル共重合体	80	47.5	47.5	90
レゾルシン	10	5		10
カテコール			5	
ポリウレタン接着強度 (g/25mm幅)	310	370	360	20
MFR (g/10min., 2.16kg)	26.6	31.0	36.2	26.3

【0031】

## 【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、成形加工時に求められる溶融流動性とポリウレタン発泡体との接着性のバランスに優れ、プライマー（接着剤）を用いることなくポリウレタンと強固に接着した積層体を得ることができる樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いて得られる積層体を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 、成形加工時に求められる溶融流動性とポリウレタン発泡体との接着性のバランスに優れ、プライマー（接着剤）を用いることなくポリウレタンと強固に接着した積層体を得ることができる樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いて得られる積層体を提供する。

【解決手段】 下記の成分（A）100重量部及び成分（B）3～150重量部を含有する樹脂組成物。

（A）：エポキシ基含有単量体と $\alpha$ -オレフィンからなる共重合体

（B）：多価フェノール

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社